گوگردزدایی از فولاد ساده‌ی کربنی با استفاده از سرباره‌های مصنوعی $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ و $CaO-Al_2O_3-SiO_2-X$ ($X = Na_2O$, SrO) *

احمدرضا امینی[۱]		علیرضا ذاکری[۲]		حسین سرپولکی[۳]

چکیده

فرایند سرباره‌ی مصنوعی موجب کاهش درصد گوگرد و فسفر حل شده در فولاد، بهبود فرایند آخال‌زدایی، محافظت از فلز در برابر محیط و جلوگیری از افت دمای فلز در پاتیل می‌شود. در پژوهش حاضر، تأثیر افزودن Na_2O و SrO به سرباره‌ی $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ بر فرایند گوگردزدایی بررسی شده است. به‌این منظور، سرباره‌ها در دمای ۱٤۰۰ °C پیش‌ذوب شدند و فرایند گوگردزدایی در کوره‌ی القایی فرکانس بالا انجام شد. نتایج نشان دادند که مدّت زمان بهینه برای انجام فرایند گوگردزدایی ۱۵ دقیقه است و بازده فرایند گوگردزدایی برای دستگاه سه‌جزیی ۳۳ درصد و برای دستگاه چهارجزیی با جزء چهارم SrO و Na_2O، به‌ترتیب ۳٤ و ۷ می‌باشد. افزون بر این، بازده گوگردزدایی به‌وسیله‌ی سرباره‌ی $CaO-Al_2O_3-SiO_2-SrO$ با استفاده از بوته‌ی درپوش‌دار تا ۷۷ درصد افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی سرباره‌ی مصنوعی، آلومینات کلسیم ، تصفیه‌ی فولاد، گوگردزدایی، فولاد کربنی ساده.

Desulfurization of Plain Carbon Steel by $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ and $CaO-Al_2O_3-SiO_2-X$ ($X = Na_2O$, SrO) Synthetic Slags

A. R. Amini		A. R. Zakeri		H. Sarpoolaky

Abstract

Synthetic slag process decreases sulfur and phosphorus contents of steel, improves inclusion removal, protects steel from atmosphere and prevents temperature drop of the liquid steel in the ladle. In this study, the synthetic slags of ternary $CaO-Al_2O_3-SiO_2$,and quaternary $CaO-Al_2O_3-SiO_2-Na_2O$ and $CaO-Al_2O_3-SiO_2-SrO$ systems were pre-melted and then were kept in contact with the liquid steel in a high frequency induction furnace. The results showed that the optimum reaction time for desulfurization is 15 minutes and the desulfurization efficiency for ternary slag is 33% whereas for the SrO- and Na_2O-containing quaternary slags are 34% and 7%, respectively. Furthermore, it was shown that the desulfurization efficiency for SrO-containing slag can be obtained more than doubled (from 34% to 77%) by employing covered crucibles.

Key Words Synthetic Slag, Calcium Aluminate, Steel Purification, Desulfurization, Plain Carbon Steel

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۱/۳/۵ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۱/۱۲/۲۰ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، گرایش استخراج فلزات، دانشگاه علم و صنعت ایران

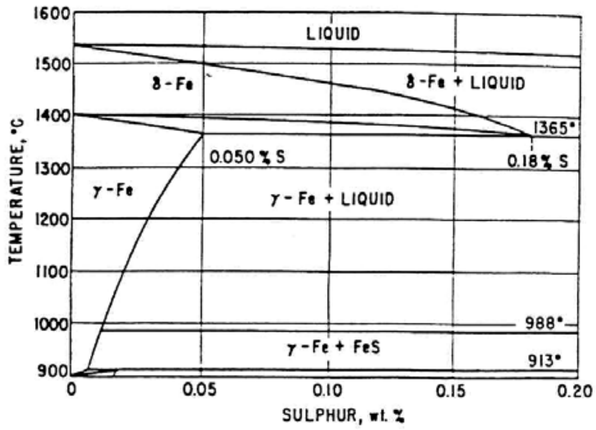
(۲) نویسنده‌ی مسوول: استادیار دانشکده‌ی مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۳) دانشیار دانشکده‌ی مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

مقدمه

به‌منظور تولید فولادهایی با کاربردهای خاص در صنایعی مانند خطوط انتقال گاز، ابزارسازی و نیروگاه‌های هسته‌ای که خواص مکانیکی مناسب‌تری از آن‌ها انتظار می‌رود، از فرایند متالورژی پاتیلی کمک گرفته می‌شود. در این فرایند، کیفیّت فولاد با استفاده از روش‌های مختلفی از جمله گاززدایی فلز در خلاء، دمش گازهای خنثی، دمش پودرهای فلزی به مذاب فولاد و به‌کارگیری سرباره‌ی مصنوعی، افزایش می‌یابد[1]. از میان این روش‌ها، فرایند سرباره‌ی مصنوعی ساده‌ترین و در عین حال، ارزان‌ترین روش در متالورژی پاتیلی است که موجب کاهش میزان گوگرد حل شده در فولاد، بهبود فرایند آخال‌زدایی، محافظت از فلز در برابر محیط (نیتروژن، هیدروژن و اکسیژن) و جلوگیری از افت دمای فلز در پاتیل می‌شود[2]. همان‌طور که نمودار فازی Fe-S در شکل (۱) مشاهده می‌شود، گوگرد در آهن مذاب به‌طور کامل حل می‌شود، امّا در آهن جامد انحلال جزئی دارد و در آن ترکیب‌های سولفیدی تشکیل می‌دهد. با انجماد فولاد، سولفیدهای آهن در مرز دانه‌ها رسوب می‌کنند و در دمای ۹۸۸ ^{o}C، با آهن تشکیل مخلوط یوتکتیک می‌دهند. این مخلوط یوتکتیک هنگام نورد و چکش‌کاری، موجب افت خواص و یا شکست فولاد می‌شود [1]. در نتیجه، کاهش میزان گوگرد یکی از وظیفه‌های سازندگان فولاد می‌باشد و بهبود فرایند گوگردزدایی به‌وسیله‌ی روش‌های ارزان قیمت، از هدف‌های تولیدکنندگان فولاد می‌باشد. به‌همین منظور، فرایند پالایش مذاب فولاد با استفاده از سرباره‌های مصنوعی مورد توجه تولیدکنندگان فولادهای با کیفیّت قرار گرفته است.

اگر چه محققان همواره در تهیه‌ی سرباره‌ی مصنوعی ویژگی‌های مورد نیاز سرباره را در نظر گرفته‌اند، امّا در بیش‌تر موارد اثرات مخرب زیست محیطی سرباره و تأثیر منفی سرباره بر طول عمر نسوزهای مورد استفاده چندان مورد توجه نبوده‌اند و به جای آن‌ها، از ترکیب‌های فلوریدی مثل CaF_2 برای دست‌یابی به سرباره‌ی مطلوب استفاده شده است. حساسیّت‌های به‌وجود آمده در سال‌های اخیر نسبت به حفظ محیط زیست و هم‌چنین، هزینه‌های بالای تعویض مواد نسوز در محفظه‌های تولید آهن و فولاد، محققان را بر آن داشته است تا به سرباره‌های مصنوعی بدون CaF_2 توجه بیش‌تری نشان دهند. در واقع، تهیه‌ی سرباره‌های مصنوعی سازگار با محیط زیست و با قابلیّت بالای جذب گوگرد، جزو خواسته‌ها و هدف‌های صنعت و محققان به حساب می‌آید.



شکل ۱ ناحیه‌ی غنی از آهن در نمودار فازی Fe-S[3]

واکنش گوگردزدایی در فصل مشترک فولاد مذاب– سرباره با واکنش (۱) نشان داده می‌شود[4].

$$[S] + (O^{-2}) = (S^{-2}) + [O] \qquad (۱)$$

طبق این واکنش، حضور اکسیدهای بازی لازمه‌ی انجام فرایند گوگردزدایی و احیای گوگرد محلول در فولاد در سرباره است. با افزایش میزان بازی بودن سرباره، واکنش (۱) به سمت راست جابه‌جا می‌شود و گوگرد محلول در فولاد به‌صورت فاز سولفیدی به سرباره منتقل می‌شود. افزون بر این، استفاده از اکسیژن‌زُداهایی مثل فلز آلومینیم موجب کاهش اکسیژن محلول و

پیشرفت واکنش (۱) به سمت راست می‌شود و به‌این ترتیب، بازده فرایند گوگردزدایی افزایش می‌یابد.

تحقیقات نشان می‌دهند که استفاده از سرباره‌های پایه آلومینات کلسیم نتایج قابل قبولی از گوگردزدایی به‌دست می‌دهند[5,6]. گزارش شده است که در محیط خنثی، با افزودن Na_2O به سرباره‌ی $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ میزان گوگرد حل‌شده در فلز کاهش و سرعت گوگردزدایی افزایش می‌یابد. افزون بر این، افزایش مقدار Al_2O_3 در سرباره‌ی $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}Na_2O$ موجب کاهش سرعت فرایند گوگردزدایی می‌شود [7]. تانیگوچی و همکاران، [8]، نشان داده‌اند که با افزایش MgO به‌مقدار ۲ درصد وزنی، ظرفیّت سولفید سرباره در دمای ۱٤۰۰ °C افزایش قابل توجهی دارد، امّا با افزایش MgO از ۲ به ٦ درصد وزنی، تغییر ظرفیّت سولفید سرباره در دمای ۱٤۰۰ °C ناچیز است. بر اساس مطالعات ترمودینامیکی، قابلیّت گوگردزدایی BaO نسبت به CaO بیش‌تر است و افزودن آن به سرباره افزون بر گوگردزدایی، موجب افزایش قابلیّت CaO برای گوگردزدایی می‌شود. افزون بر این، در نسبت‌های ثابت Al_2O_3:CaO و با افزایش مقدار BaO، گوگردزدایی بهبود می‌یابد و با افزایش تا میزان‌های بیش از حدود ۸ درصد وزنی، تغییر در رفتار گوگردزدایی ناچیز است[9]. افزایش FeO در سرباره موجب افزایش پتانسیل اکسیژن می‌شود و واکنش (۱) به سمت چپ جابه‌جا می‌شود و به‌این ترتیب، بازده فرایند گوگردزدایی کاهش می‌یابد[10].

تحقیقات گوناگونی در مورد افزودن جزء سوم، چهارم و پنجم به سرباره‌های پایه آلومینات کلسیم و تأثیر آن‌ها بر ویژگی‌های سرباره انجام شده‌اند. این در حالی است که به‌دلیل یکسان نبودن شرایط آزمایشگاهی در این تحقیقات، امکان مقایسه‌ی تأثیر ترکیب‌های شیمیایی مختلف بر قدرت گوگردزدایی سرباره فراهم نبوده است.

هدف از اجرای این پژوهش، انجام فرایند گوگردزدایی با سرباره‌های مختلف در شرایط آزمایشگاهی یک‌سان و مقایسه‌ی تأثیر آن‌ها بر فرایند گوگردزدایی بوده است. در این مقاله، تأثیر افزودنی‌های Na_2O و SrO به سرباره‌ی $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ مطالعه و بررسی شده است. لازم به ذکر است در پژوهش‌های قبلی، به تأثیر SrO بر فرایند گوگردزدایی پرداخته نشده است و اطلاعات چندانی از رفتار این اکسید در فرایند گوگردزدایی در دسترس نیست.

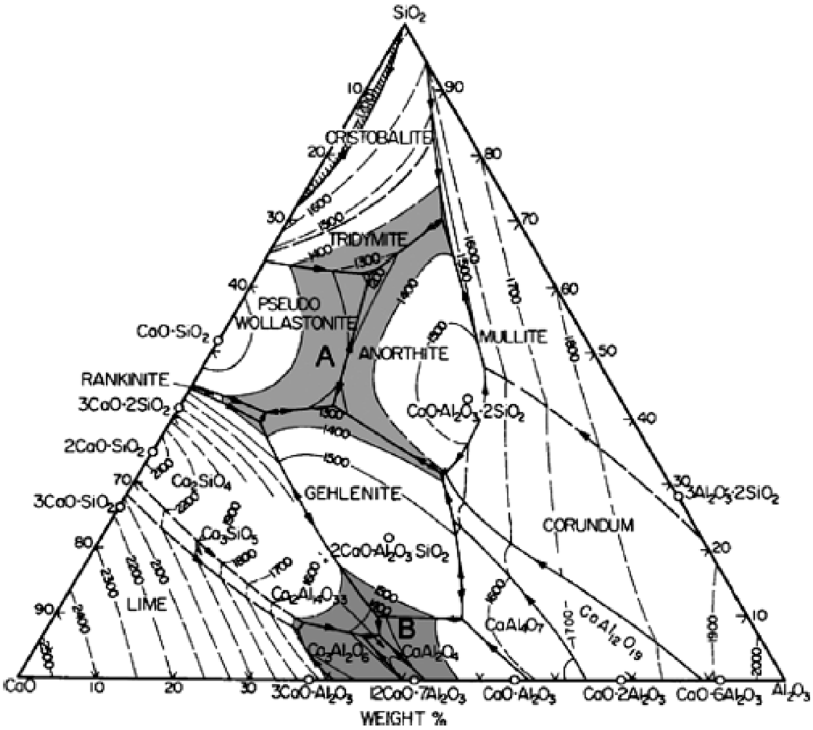
روش آزمایش

مواد. فولاد مورد استفاده در این پژوهش از نوع ساختمانی، با ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول ۱، بوده است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده در این پژوهش (بر حسب درصد وزنی)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
۰/۱۷۷	۰/٤۲۷	۱/٤٤	۰/۰۳۱۳	۰/۰۱۸۲	۰/۰۰۹۵	۰/۰۰۹۹
Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	W
۰/۰۰۰٥٦	۰/۰۰٥۸	۰/۰۲٦۱	۰/۰۰۱۱	۰/۰۰۱۱	۰/۰۰۳۷	۰/۰۰۷٤

به‌منظور تهیه‌ی سرباره در دستگاه سه‌جزیی $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$، با توجه به مناطقی با دمای ذوب پایین در نمودار فازی این دستگاه که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، ترکیب وزنی ۵۰:٤۳:۷ = $CaO:Al_2O_3:SiO_2$ به‌عنوان ترکیب سرباره‌ی پایه (CAS) انتخاب شد. افزون بر این، برای تهیه‌ی سرباره‌های چهارجزیی، دو اکسید Na_2O و SrO به‌عنوان اجزای چهارم و پنجم به‌میزان کل ۵ درصد وزنی به سرباره‌ی پایه اضافه شد. سرباره‌های حاصل، به‌ترتیب، CAS، CAS-5Na_2O و CAS-5SrO نام‌گذاری شدند.



شکل ۲ مناطقی با دمای ذوب پایین در دستگاه $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ [۱۱]

انتخاب جنس بوته. با توجه به اهمیّت زیاد انتخاب جنس بوته در آزمون‌های دما بالا در این تحقیق، بوته‌ای از جنس منیزیت کرومیت که هم مقاومت خوبی در برابر شوک حرارتی و هم مقاومت شیمیایی قابل قبولی نسبت به سرباره‌ی بازی و فولاد مذاب از خود نشان داد، استفاده شد.

آماده‌سازی و پیش‌ذوب سرباره. اجزای تشکیل‌دهنده‌ی هر یک از ترکیب‌های مورد نظر برای سرباره، در دمای ۱۰۰۰ °C به‌مدّت زمان ۲ ساعت کلسینه شدند و سپس، در آسیای لرزان با محفظه‌ی پلاستیکی و گلوله‌های آلومینایی به‌مدّت زمان ۵ ساعت همگن شدند. پس از آن، ۵ درصد وزنی محلول پُلی‌وینیل الکل با غلظت ۷ درصد به مخلوط اضافه شد. در مرحله‌ی بعد، قرص‌هایی به‌قطر ۳۰ میلی‌متر از ترکیب حاصل و با اعمال فشار پرس ۴۰ بار تهیّه شد و این قرص‌ها به‌مدّت زمان ۱۶ ساعت درون خشک‌کن در دمای ۵۰ °C قرار گرفتند. در پایان، قرص‌ها به‌منظور پیش ذوب شدن، درون کوره‌ی الکتریکی با المان‌های SiC حرارت داده شدند. برای این منظور، دمای کوره از دمای محیط تا دمای ۱۰۰۰ °C به‌مدّت زمان ۳ ساعت و از دمای ۱۰۰۰ °C تا دمای ۱۴۰۰ °C به‌مدّت زمان ۱ ساعت افزایش یافت و سرباره‌ی حاصل پس از ۲۰ دقیقه نگه‌داری در این دما در بیرون از کوره سرد شد.

گوگردزدایی. آزمون‌های گوگردزدایی در کوره‌ی القایی فرکانس بالا انجام شد. تنظیم دما با کنترل توان خروجی کوره در دو میزان ۵ و ۸ کیلووات صورت پذیرفت. آزمون‌ها در دو سری مختلف طرّاحی و اجرا شدند. برای سری اول، زمان بهینه برای انجام فرایند گوگردزدایی با استفاده از سرباره‌ی سه‌جزیی به‌دست آمد. در سری دوم آزمون‌ها، فرایند گوگردزدایی به‌وسیله‌ی سرباره‌های چهارجزیی در زمان بهینه انجام

شد. افزون بر این، به‌منظور بررسی تأثیر کنترل محیط، آزمون گوگردزدایی به‌وسیله‌ی سرباره‌ی چهارجزیی حاوی SrO در بوته‌ی درپوش‌دار انجام شد.

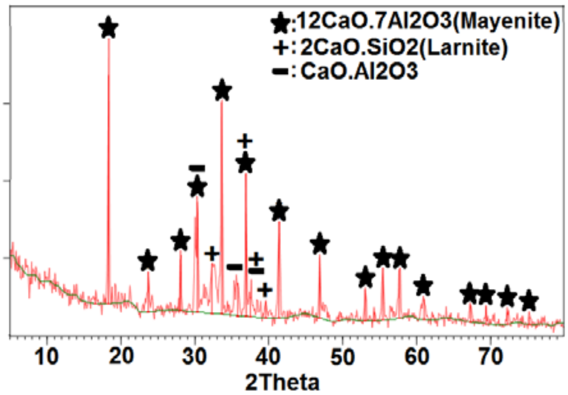
درصد گوگرد فولاد تصفیه شده با دستگاه کوانتومتر و بر اساس استاندارد مرجع ASTM 415-08:2010 تعیین شد. به‌منظور ارزیابی صحت نتایج کوانتومتری، میزان گوگرد یک نمونه با دستگاه اندازه‌گیر کربن- گوگرد لِکو (LECO) و بر اساس استاندارد مرجع ASTM E1019-08:2010 نیز اندازه‌گیری شد و نتیجه‌ی آن درستی اندازه‌گیری کوانتومتری را تأیید کرد. بازده فرایند گوگردزدایی پس از تعیین مقدار گوگرد اولیه و نهایی فولاد (به‌ترتیب $[S]_i$ و $[S]_f$) با استفاده از رابطه‌ی (۳) محاسبه شد.

$$\eta_S\% = ۱۰۰ \times ([S]_i - [S]_f) / [S]_i \quad (۳)$$

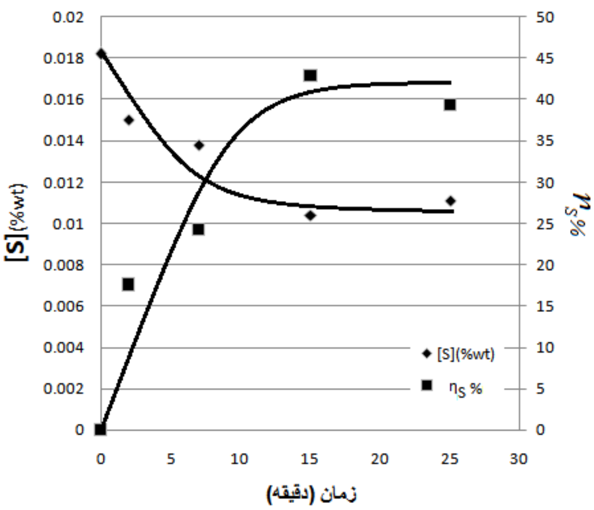
نتایج و بحث

الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) مربوط به سرباره‌ی CAS پیش‌ذوب شده در دمای ۱۴۰۰ °C، در شکل (۳) نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، سرباره از فازهای ماینیت ($12CaO.7Al_2O_3$)، لارنیت ($2CaO.SiO_2$) و $CaO.Al_2O_3$ تشکیل شده است. با توجه به فازهای تشکیل دهنده‌ی سرباره و نمودار فازی دستگاه $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ در شکل (۲)، ترکیب این سرباره در پایان سرمایش نقطه‌ی یوتکتیک سه‌تایی با دمای ذوب حدود ۱۳۷۰ °C، در مثلث ترکیب این سه فاز قرار دارد. بر این اساس، می‌توان نتیجه گرفت که فرایند پیش‌ذوب کردن به‌صورت مطلوبی انجام شده و سرباره‌ای با دمای ذوب حدود ۱۳۷۰ °C تشکیل شده است.

تأثیر زمان. شکل (٤) درصد گوگرد باقی‌مانده در فولاد و بازده گوگردزدایی را برای زمان‌های مختلف گوگردزدایی نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش زمان فرایند گوگردزدایی تا ۱۵ دقیقه، گوگرد با روند نزولی چشم‌گیری تا ۰/۰۱۰٤ درصد وزنی کاهش و بازده فرایند گوگردزدایی تا ٤۳ درصد افزایش یافته است. با ادامه‌ی گوگردزدایی و افزایش زمان فرایند از ۱۵ به ۲۵ دقیقه، درصد وزنی گوگرد محلول در فولاد از ۰/۰۱۰٤ به ۰/۰۱۱۱ افزایش یافته است و در واقع، بازده گوگردزدایی از ٤۳ درصد به ۳۹ درصد کاهش یافته است. البته اختلاف درصد وزنی گوگرد در زمان‌های ۱۵ و ۲۵ دقیقه در حدی نیست که بتوان با قاطعیّت در مورد آن اظهار نظر کرد. شاید منطقی‌تر آن باشد که درصد گوگرد را در محدوده‌ی ۰/۰۱۰ تا ۰/۰۱۱ ثابت در نظر گرفت.



شکل ۳ الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به سرباره‌ی سه‌جزیی پیش‌ذوب شده در دمای ۱٤۰۰ °C



شکل ٤ درصد گوگرد باقی‌مانده در فولاد و بازده گوگردزدایی به‌صورت تابعی از زمان فرایند گوگردزدایی

در تحقیقات قبلی معلوم شده است که واکنش حذف گوگرد در فولاد توسط سرباره و از طریق انتقال جرم کنترل می‌شود[12]. بنابراین، نرخ گوگردزدایی با شیب غلظت در دو سوی لایه‌ی مرزی فولاد مذاب متناسب خواهد بود و حذف کامل گوگرد زمان زیادی را لازم دارد. ثابت ماندن یا افزایش اندک درصد وزنی گوگرد محلول در فولاد در زمان‌های طولانی‌تر از حدود ۱۵ دقیقه را می‌توان به چند عامل مربوط دانست. اوّل آن‌که با گذشت زمان فرایند گوگردزدایی و انتقال بیش‌تر گوگرد از فولاد به سرباره، درصد وزنی گوگرد محلول در فولاد کاهش می‌یابد و به درصد وزنی تعادلی گوگرد محلول در فصل مشترک فولاد- سرباره نزدیک می‌شود. در نتیجه، با کاهش این اختلاف، نیروی محرکه‌ی انتقال گوگرد از فولاد به سرباره کاهش می‌یابد و در نهایت، با برقراری تعادل بین فولاد و سرباره، انتقال گوگرد از فولاد به سرباره متوقف می‌شود. نکته‌ی دوّم آن است که با توجه به حالت تلاطمی موجود در مذاب که ناشی از ماهیّت کوره‌های القایی است و حجم کم مذاب و محیط اکسیدان در تماس با آن، با افزایش زمان فرایند احتمالاً اکسیژن بیشتری در فولاد مذاب حل می‌شود و واکنش احیای گوگرد (واکنش ۱) در جهت عکس پیشرفت می‌کند، و این موجب کاهش بازده گوگردزدایی می‌شود. در نتیجه، به‌نظر می‌رسد که برای انجام فرایند گوگردزدایی در شرایط آزمایشگاهی این پژوهش، زمان ۱۵ دقیقه کافی بوده است و طولانی‌تر شدن فرایند سودی نخواهد داشت.

تأثیر دما. شکل (۵) درصد گوگرد باقی‌مانده در فولاد و بازده گوگردزدایی به‌وسیله‌ی سرباره‌ی CAS به‌مدّت زمان ۱۵ دقیقه در توان‌های ۵ و ۸ کیلووات را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش توان کوره‌ی القایی از ۵ به ۸ کیلووات و به‌تبع آن افزایش دمای مذاب، میزان گوگرد از ۰/۰۱۰۴ به ۰/۰۱۲۲ درصد وزنی افزایش یافته و بازده فرایند گوگردزدایی از ۴۳ تا ۳۳ درصد کاهش می‌یابد.

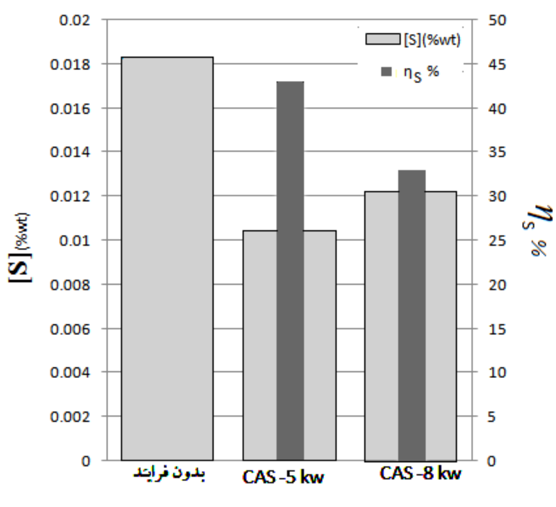
واکنش احیای گوگرد محلول در فولاد در حضور CaO، با واکنش (۲) بیان می‌شود.

$$[S]_{1\%} + (CaO) = (CaS) + [O]_{1\%} \qquad (۲)$$

$$\Delta G^\circ = 109519 - 30.17T$$

رابطه‌ی انرژی آزاد گیبس مربوط به این واکنش در حالت تعادل نشان می‌دهد که واکنش فوق گرماگیر است. در نظر گرفتن این موضوع و این‌که انتقال جرم کنترل‌کننده‌ی واکنش گوگردزدایی است، این انتظار را ایجاد می‌کند که با افزایش دما، بازده گوگردزدایی افزایش یابد، ولی نتایج آزمایش نشان دادند که افزایش دما بازده گوگردزدایی را کاهش می‌دهد.

از آنجا که فرایند گوگردزدایی در شرایط محیط اکسیدی انجام شده است، حضور FeO در سرباره اجتناب ناپذیر است. بر این اساس، لازم است تا تأثیر دما بر تعادل میان FeO موجود در سرباره و اکسیژن محلول در فولاد را نیز بررسی کرد.



شکل ۵ درصد گوگرد باقی‌مانده در فولاد و بازده گوگردزدایی به‌وسیله‌ی سرباره‌ی CAS با توان ۵ و ۸ کیلووات.

محققان اندازه‌گیری‌های قابل اعتمادی را برای تعیین میزان انحلال اکسیژن در آهن مذاب در تعادل با

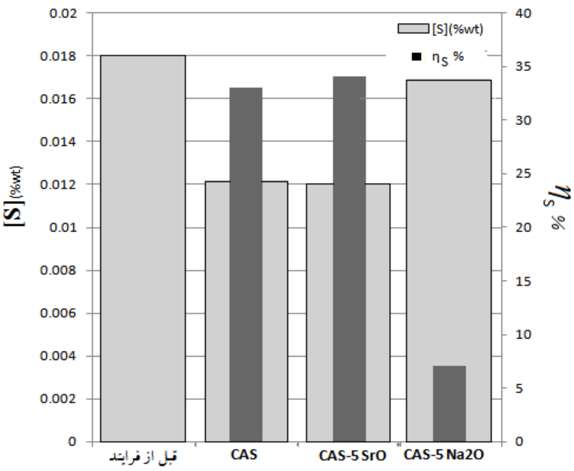
اکسید آهن مذاب خالص در محدوده‌ی دمای $1530\ ^{\circ}C$ تا $1960\ ^{\circ}C$ انجام داده‌اند. نتایج این اندازه‌گیری‌های تجربی به‌شکل رابطه‌ی زیر گزارش شده‌اند[3].

$$\log [\%O]_{sat} = -(6380/T) + 2.765 \qquad (٤)$$

این رابطه نشان می‌دهد که میزان اکسیژن محلول در مذاب فولاد با افزایش دما افزایش می‌یابد. بنابراین، با توجه به واکنش (۱) که تأثیر اکسیژن محلول در فولاد را بر فرایند گوگردزدایی بیان می‌کند، می‌توان نتیجه گرفت که با بالا رفتن دما و افزایش میزان اکسیژن محلول در فولاد، بازده گوگردزدایی کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد که تقابل بین تأثیرات مثبت و منفی افزایش دما بر گوگردزدایی (دست‌کم در شرایط آزمایشی این تحقیق) به نفع تأثیرات منفی، یعنی افزایش اکسیژن حل شده، نتیجه داده باشد.

سرباره‌های چهارجزیی. تحقیقات نشان داده‌اند که مقدار بهینه برای افزودن جزء چهارم به سرباره‌های مختلف متفاوت است. به‌منظور مقایسه‌ی توانایی اکسیدهای Na_2O و SrO در تصفیه‌ی فولاد در شرایط یکسان آزمایشگاهی، جزء چهارم به‌میزان ۵ درصد وزنی به سرباره‌ی سه‌تایی CAS اضافه شد. به‌این ترتیب، نسبت بین اجزای دستگاه سه‌جزیی ثابت مانده است، و می‌توان تأثیر جزء چهارم را مستقل از اجزای دیگر بررسی کرد.

در شکل (٦)، درصد گوگرد باقی‌مانده در فولاد و بازده گوگردزدایی به‌وسیله‌ی سرباره سه‌جزیی (CAS) و سرباره‌های چهارجزیی (CAS-5SrO و CAS-5Na_2O) پس از ۱۵ دقیقه گوگردزدایی با توان ۸ کیلووات نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در فراوری فولاد مذاب با استفاده از سرباره‌ی سه‌جزیی و با افزودن SrO و Na_2O به‌عنوان جزء چهارم، گوگرد به‌ترتیب به میزان‌های ۰/۰۱۲۲، ۰/۰۱۲۰ و ۰/۰۱٦۹ درصد وزنی کاهش یافته‌اند و بازده فرایند گوگردزدایی به‌ترتیب برابر با ۳۳، ۳٤ و ۷ درصد به‌دست آمده‌اند.



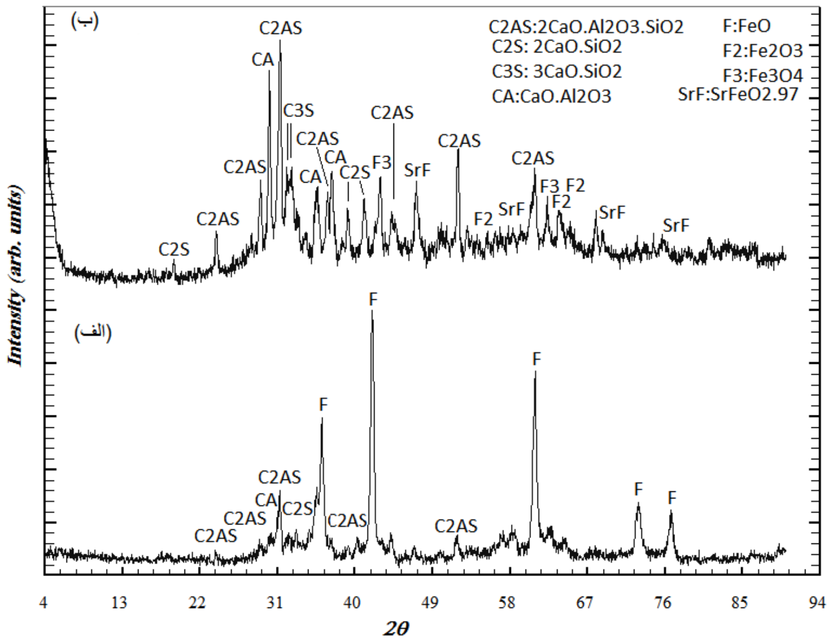
شکل ٦ درصد گوگرد باقی‌مانده در فولاد و بازده گوگردزدایی با سرباره‌های سه‌جزیی و چهارجزیی

اگرچه بعضی از محققان [5]، افزایش بازده و سرعت گوگردزدایی در محیط خنثی را با افزایش Na_2O گزارش کرده‌اند، امّا با توجه به گزارش سایر محققان، [10]، که فرایند گوگردزدایی و فسفرزدایی هم‌زمان را در محیط اکسیدی بررسی کرده‌اند، این‌طور به‌نظر می‌رسد که در محیط اکسیدی و در حضور فسفر، به‌جای تشکیل سولفید سدیم در سرباره، فاز فسفات سدیم تشکیل می‌شود که این پدیده نشان‌دهنده‌ی تمایل بیش‌تر Na_2O برای واکنش با فسفر نسبت به گوگرد محلول در فولاد در محیط اکسیدی است. در واقع در محیط خنثی، شرایط ترمودینامیکی برای تشکیل فسفات سدیم فراهم نبوده است و فاز سولفید سدیم تشکیل می‌شود، در حالی‌که شرایط ترمودینامیکی لازم برای تشکیل فسفات سدیم در محیط اکسیدی فراهم بوده است و Na_2O تمایل به تشکیل فسفات داشته است. در این پژوهش که فرایند گوگردزدایی در محیط اکسیدی انجام شده است، به‌نظر می‌رسد که فرایند فسفرزدایی بر گوگردزدایی غلبه

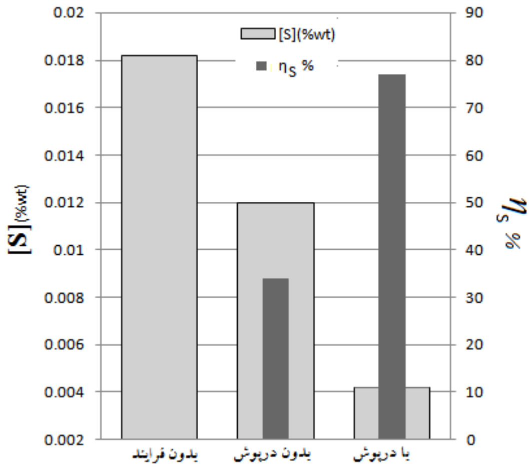
کرده و بازده گوگردزدایی کاهش یافته است. به‌منظور بررسی این رفتار، درصد فسفر فولاد قبل و بعد از انجام گوگردزدایی اندازه‌گیری شد. نتایج کاهش مقدار فسفر فولاد از ۰/۰۳۱ به ۰/۰۰٤ درصد وزنی را نشان دادند. این رفتار نشان دهنده‌ی میزان بالای انجام فسفرزدایی توسط این سرباره می‌باشد و به‌این ترتیب، فرض بالا ثابت می‌شود.

بررسی‌های ترمودینامیکی با استفاده از اطلاعات موجود در منابع [13]، نشان می‌دهند که انرژی آزاد گیبس تشکیل SrS منفی‌تر از CaS است، ولی نتایج آزمایش نشان دادند که افزودن SrO به‌میزان ۵ درصد وزنی به‌عنوان جزء چهارم به سرباره‌ی CAS در محیط اکسیدی، بازده‌ی گوگردزدایی را تنها به‌میزان ۱ درصد بهبود می‌دهد و این مقدار در حدی نیست که بتوان با قاطعیّت در مورد بهبود گوگردزدایی اظهار نظر کرد. لازم به ذکر است که افزایش اکسید بازی SrO موجب افزایش میزان بازی بودن سرباره می‌شود، و انتظار می‌رود که با افزودن مقدار بیش‌تری SrO به‌عنوان جزء چهارم به سرباره‌ی CAS، تمایل سرباره برای جذب گوگرد افزایش بیابد و سرباره قابلیّت بیش‌تری برای گوگردزدایی از خود نشان بدهد.

استفاده از بوته‌ی درپوش‌دار. شکل (۷) الگوهای پراش پرتوی ایکس (XRD) مربوط به سرباره‌ی CAS-5SrO را پس از فرایند گوگردزدایی به مدّت زمان ۱۵ دقیقه با توان ۸ کیلووات در بوته‌ی بدون درپوش و درپوش‌دار نشان می‌دهد. مقایسه‌ی دو الگو نشان می‌دهد که درحالت استفاده از درپوش، فاز FeO در سرباره قابل تشخیص نیست و تنها مقدار مختصری Fe_2O_3 و Fe_3O_4 موجودند، امّا در حالت استفاده از بوته‌ی بدون درپوش، پیک‌های اصلی مربوط به فاز FeO هستند. بر این اساس و با توجه به تعادل بین اکسیژن محلول در فولاد و FeO موجود در سرباره، می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از بوته‌ی درپوش‌دار موجب کاهش مقدار اکسیژن محلول در فولاد شده است، و این خود فرایند گوگردزدایی را تحت تأثیر قرار می‌دهد.



شکل ۷ الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به سرباره‌ی $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}5SrO$ پس از فرایند تصفیه به‌مدّت زمان ۱۵ دقیقه با توان ۸ کیلووات؛ بدون درپوش (الف)، با درپوش (ب).



شکل ۸ درصد گوگرد باقی‌مانده در فولاد و بازده گوگردزدایی در بوته‌ی درپوش‌دار و بدون درپوش

شکل (۸) درصد گوگرد باقی‌مانده فولاد و بازده گوگردزدایی به‌وسیله‌ی سرباره‌ی CAS-5SrO به‌مدّت زمان ۱۵ دقیقه با توان ۸ کیلووات را در بوته‌ی درپوش‌دار و بدون درپوش نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که گوگرد از ۰/۰۱۲ درصد وزنی برای بوته‌ی بدون درپوش تا ۰/۰۰۴۲ درصد وزنی برای بوته‌ی درپوش‌دار کاهش یافته است و متناسب با آن، بازده گوگردزدایی از ۳٤ به ۷۷ درصد افزایش یافته است. مطابق انتظار، استفاده از درپوش موجب محدود شدن تماس سرباره و فولاد مذاب با اکسیژن و در نتیجه، کاهش مقدار FeO در سرباره و نیز، کاهش اکسیژن محلول در فولاد می‌شود. با کاهش مقدار اکسیژن محلول در فولاد، واکنش (۱) به سمت راست جابه‌جا می‌شود و گوگرد بیش‌تری از فاز مذاب فولاد به فاز سرباره منتقل می‌شود. افزون بر این، نتایج این آزمایش می‌توانند تحلیل‌های ارائه شده در مورد فرایند گوگردزدایی در بخش‌های قبل را تصدیق کنند و تأثیر منفی حضور FeO در سرباره بر روی بازده فرایند گوگردزدایی را نشان دهند.

نتیجه‌گیری

۱) در شرایط آزمایشگاهی این پژوهش و با استفاده از بوته‌ی بدون درپوش، گوگرد موجود در فولاد مذاب پس از تماس با سرباره‌ی $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ به‌مدّت زمان ۱۵ دقیقه به‌میزان ٤۳ درصد کاهش داده شد. افزون بر این، مشاهده شد که افزایش بیش‌تر زمان سودی برای فرایند گوگردزدایی ندارد.

۲) در شرایط آزمایشگاهی این پژوهش و در بوته‌ی بدون درپوش، با افزایش توان کوره‌ی القایی (معیاری برای افزایش دما) از ۵ به ۸ کیلووات، بازده گوگردزدایی به‌وسیله‌ی سرباره‌ی $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ از ٤۳ به ۳۳ درصد کاهش یافت.

۳) افزودن Na_2O به سرباره‌ی $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ موجب کاهش بازده گوگردزدایی شد. این رفتار را می‌توان احتمالاً به حضور فسفر در فولاد مرتبط دانست.

٤) افزودن SrO به سرباره‌ی $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ در بوته‌ی بدون درپوش موجب افزایش قابل ملاحظه‌ی بازده گوگردزدایی نمی‌شود، ولی با به‌کارگیری بوته‌ی درپوش‌دار و محدود کردن دسترسی سرباره و فولاد مذاب به اکسیژن، بازده گوگردزدایی از ۳٤ به ۷۷ درصد افزایش یافت.

مراجع

1. Kudrin, V.A., “Steelmaking”, MIR Publisher, (1985).
2. Fruehan, R.J., “Ladle Metallurgy Principles and Practices”, Iron and Steel Society of AIME, (1985).
3. Turkdogan, E.T., “Fundamentals Of Steelmaking”, The Institute Of Materials, (1996).

4. Fruehan, R.J., “The Making, Shaping and Treating of Steel”, Vol. 1: Steelmaking and Refining”, 11th edition, The AISE Steel Foundation, (1998).
5. Stephen, F.M., “Improvement of the Desulphurisation Process by Slag Composition Control in the Ladle Furnace”, M.Sc. Thesis, Lulea University of Technology, (2009).
6. Patsiogiannis, F., “Incorporation of Oxygen, Sulfur and Chlorine in Ironmaking and Steelmaking Slags Containing Fluxes Based on Mayenite”, Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, (1995).
7. Chol, J.Y., Kim, D.J. and Lee, H.G., “Reaction Kinetics of Desulfurization of Molten Pig Iron Using $CaO–SiO_2–Al_2O_3–Na_2O$ Slag Systems”, *ISIJ International*, Vol. 41, No. 3, pp. 216–224, (2001).
8. Taniguchi, Y., Sano, N. and Seetharaman, S., “Sulphide Capacities of $CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO-MnO$ Slags in the Temperature Range 1673-1773 K”, *ISIJ International*, Vol. 49, No. 2, pp. 156-163, (2009).
9. Gao, Y., Liu, Q., and Bian, L., “Effect Of Composition on Desulfurization Capacity in the $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-CaF_2-BaO$ System”, *Metallurgical And Materials Transactions B*, Published online, (2011)
10. Hernandez, A., Romero, A., Chavez, F., Angeles, M. and Morales, R.D., “Dephosphorization and Desulfurization Pretreatment of Molten Iron with $CaO-SiO_2-CaF_2-FeO-Na_2O$ Slags” *ISIJ International*, Vol. 38, No. 2, pp. 126–131, (1998).
11. Jiang, M., Wang, X., Chen, B. and Wang, W., “Laboratory Study on Evolution Mechanisms of Non-metallic Inclusions in High Strength Alloyed Steel Refined by High Basicity Slag”, *ISIJ International*, Vol. 50, No. 1, pp. 95–104, (2010).
12. Niedringhaus, J.C. and Fruehan, R.J., “Reaction Mechanism for the CaO-Al and $CaO-CaF_2$ Desulfurization of Carbon-Saturated Iron”, *Metallurgical Transactions B*, Volume 19b, Issue 2, pp. 261–268, (1988).
13. Kubaschewski, O., Alcock, C.B. and Spencer, P.J., “*Materials Thermochemistry*”, 6th edition, Pergamon, (1993).